

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-195963

⑬ Int. Cl.⁴H 01 M 4/62
4/24

識別記号

庁内整理番号

C-7239-5H
G-7239-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ蓄電池用焼結式カドミウム電極

⑯ 特 願 昭62-26722

⑰ 出 願 昭62(1987)2月6日

⑱ 発 明 者 寺 坂 雅 行 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑲ 出 願 人 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
⑳ 代 理 人 弁理士 西野 卓嗣 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用焼結式カドミウム電極

2. 特許請求の範囲

① カドミウム活物質を充填したニッケル焼結基板の内部に、多糖類またはその誘導体を添加したことを特徴とするアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム電極。

3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明はアルカリ蓄電池に用いられる焼結式カドミウム電極に関するものである。

(2) 従来の技術

一般にアルカリ蓄電池に用いられる電極の製造方法には、特開昭56-82573号公報に示されるように、活物質粉末に結着剤を加えて混練してペーストとし、このペーストを導電性基板などに塗着、乾燥して製造する非焼結製法と、特開昭51-38834号公報に示されるように、多孔性ニッケル焼結基板に硝酸カドミウムなどの活

物質の塩溶液を含浸し、次いでアルカリ処理、水洗、乾燥する活物質含浸工程を繰り行なって、所望量の活物質を基板中に充填する焼結式製法がある。

前者の特開昭56-82573号公報に示される電極はポリビニルアルコールを結着剤として用い、その溶解を防止するために120~220℃の温度で熱処理しているが、この種非焼結式電極は結着剤で活物質を固定するため、活物質粒子間に結着剤が存在し、この結着剤が活物質粒子間及び活物質と導電性基板の間の導電性を低下させるので、充分な電極特性が得られるとは言えない。

これに対して後者の焼結式電極は、活物質が結着剤などを介さず直接基板に接触しているため、前述した非焼結式電極に於けるような導電性の低下は無く、更に、電極内に多孔性ニッケル焼結基板の導電性マトリックスが存在するため、電極内の導電性が高く、非焼結式電極に比較して優れた電極特性を備えるものである。

ところが、この導電性の高い焼結式電極に於い

て、活物質として水酸化カドミウムや酸化カドミウムなどのカドミウム活物質を用いた場合には、充放電サイクルを重ねていくと、活物質が不活性化し、放電不能の金属カドミウムの蓄積が生じて、極板容量が低下するという問題がある。これは導電性の高い焼結式電極に特有のものであり、導電性の低い非焼結式電極では、前述した未放電金属カドミウムの蓄積という現象が生じる以前に他の原因、たとえば、活物質の脱落などによってサイクル寿命となってしまふ。また脱落を抑制するためこの種の非焼結式電極にメチルセルローズを添加すればするほど、電極の導電性が低下し、電極特性が悪くなる。

(イ) 発明が解決しようとする問題点

本発明は充放電サイクルを重ねていくことによって生じる焼結式カドミウム電極に於ける放電不能な金属カドミウムの蓄積を抑え、電極容量の低下を抑制して、サイクル特性に優れたアルカリ蓄電池用焼結式カドミウム電極を提供しようとするものである。

る水酸化カドミウム粒子の微細化を防止する。したがって、金属カドミウムの表面を多数の微細な水酸化カドミウム粒子が覆い金属カドミウムと電解液の接触が妨げられることに基づく放電不能な金属カドミウムの生成、および蓄積を抑制しようとするものである。

(ロ) 実施例

多孔性ニッケル焼結基板に硝酸カドミウム水溶液を含浸し、アルカリ処理、水洗及び乾燥を行なう活物質含浸工程を6回繰り返して水酸化カドミウムを基板内に所望量充填して極板を作製した後、この極板をアルカリ水溶液中で充放電することで化成処理し、水洗及び乾燥を行ない、次いでこの化成処理後の極板をメチルセルローズ1%水溶液に浸漬した後、ブラッシングにより極板表面部のメチルセルローズを除去し、本発明電極Aを得る。

また比較として、メチルセルローズ水溶液浸漬とブラッシングをしない以外は前記実施例と同一の条件で作成した比較電極B、またブラッシング

(ハ) 問題点を解決するための手段

本発明のアルカリ蓄電池用カドミウム電極は、カドミウム活物質を充填したニッケル焼結基板の内部に、多量類またはその誘導体を添加したことを要旨とするものである。

(ニ) 作用

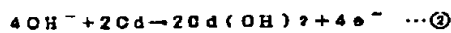
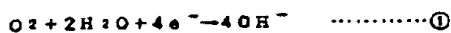
前述したように充放電サイクルを重ねていくと焼結式カドミウム陰極の極板容量が低下するのは、放電時に活物質である金属カドミウムの表面に放電生成物の微細な水酸化カドミウム粒子の被膜が形成されるようになり、この微細な水酸化カドミウム粒子の被膜が内部に存在する金属カドミウムと電解液との間の接触を妨げ、未放電の金属カドミウムを残存させることになるためと考えられる。ここで、カドミウム活物質を充填したニッケル焼結基板の内部に、多量類またはその誘導体を添加した構成、更に詳しくは多量類またはその誘導体によって活物質表面を覆った構成とすることで、放電時に金属カドミウム上に析出する水酸化カドミウムの生成核の発生数を抑制し、析出せ

しない以外は前記実施例と同一の条件で作成した比較電極Cを作製した。

これらの電極A、B、Cを用いてサイクル特性を比較検討した。この結果を、第1図に示す。尚、サイクル条件は1/3Cの電流で160%充電し、200の電流でニッケル板対極に対して-1.0V迄放電するというものである。また容量は1サイクル目を100%として示した。この結果より、メチルセルローズを添加した焼結式カドミウム電極A、Cは添加しない電極Bに比べ、サイクル特性が優れている。これは第2図に示したように、サイクル数進行に伴う放電不能な金属カドミウムの生成および蓄積量が少なく、電極の活性度が高いままに維持されたことに基づくものである。尚、ここで放電不能な金属カドミウムの量は、1回充放電を行ったときに生成した放電不能な金属カドミウムの量を、100%として示してある。

次に、これら電極A、B、Cそれぞれと化学含浸法により得た焼結式ニッケル極板と組み合わせ、80サイズの電池a、b、cを作製し、0℃にて

0.20の電流で連続充電を行った。この時の電池内部圧を測定し、第3図の如く、結果を得た。これより、メチルセルローズ水溶液浸漬後のブラッシングにより、電極表面部のメチルセルローズを除去した本発明電池aは、酸素ガス吸収性能が、メチルセルローズを添加していない電池Bと同程度であることが理解される。一方、メチルセルローズを単に添加した電池cにおいては、焼結式カドミウム電極の大きな特徴である優れた酸素ガス吸収性能が発揮されていない。この種の焼結式カドミウム電極における、酸素ガス吸収反応は以下のように表わすことができる。



このうち、反応①は、主に電極表面に存在し、電解液及び酸素ガスと接触できるニッケル焼結基板上で進行する。したがって、メチルセルローズを添加することによって電極表面のニッケル焼結基板を覆われた電極cを有する電池cは、酸素ガス吸収性能が低いものである。したがって、本発

明電極Aのようにカドミウム活物質を充填したニッケル焼結基板の内部にメチルセルローズを添加した電極を有する電池aは、酸素ガス吸収性能を高く維持することができるものであって、放電不能な金属カドミウムの生成および蓄積の少ないものであることが、以上の検討結果より知得され、本発明を完成するに至ったものである。

尚、実施例において多糖類またはその誘導体としてメチルセルローズを用いたが何らこれに限定されず、デンプン、ペクチン、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズなどを用いても良い。

また、多糖類またはその誘導体の添加の一例として、極板を水溶液へ浸漬することを開示したが、スプレーによりふき付けたり、ローラーにより塗着することも可能であって、更に、電極内部に添加し酸素ガス吸収性能を向上させるために、ブラッシングにより電極表面部に付着したものを除去したが、水洗、ふき取りなどを行って除去しても良い。

(h) 発明の効果

本発明によれば、焼結式カドミウム電極の酸素ガス吸収性能を低下させることなく高いままに維持し、充放電サイクル数進行に伴う放電不能な金属カドミウムの生成及び蓄積を主原因とする活物質の不活性化を抑制し、これらの相乗効果で、かかる電極を用いたアルカリ蓄電池のサイクル特性を向上させることができ、その工業的価値はきわめて大きい。

4. 図面の簡単な説明

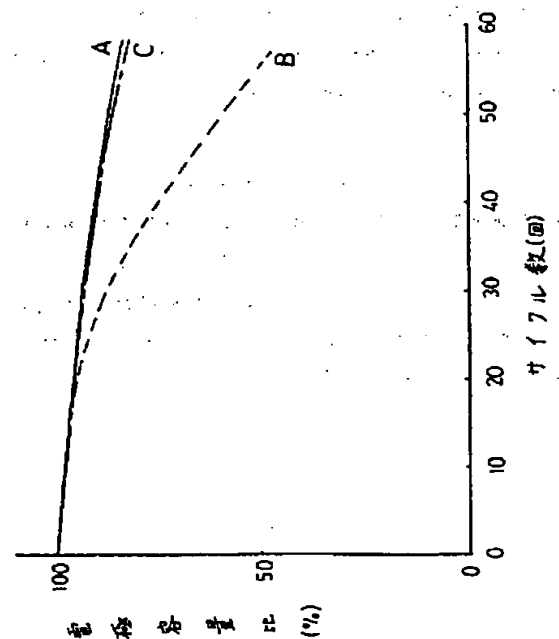
第1図は電極のサイクル特性比較図、第2図は充放電サイクル数と放電不能金属カドミウム量比の関係を示す図、第3図は連続充電時の電池内部圧力変化図である。

A…本発明電極、 B、C…比較電極。

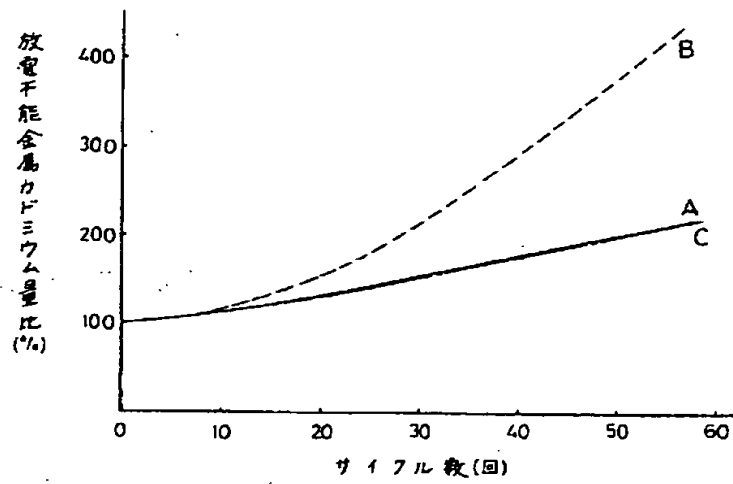
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁護士 西野卓爾(外1名)

図1



第2図



第3図

